Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Metasilikate und Trisilikate

(dritte Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren)

von

G. Tschermak,

w. M. k. Akad.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1906.)

Der vorliegende Bericht bildet eine Fortsetzung jener Mitteilungen, die ich über die Zersetzung von Silikaten und die Darstellung der aus diesen erhaltenen Kieselsäuren in den letzten Jahren veröffentlichte.[1] Die bei meinen Untersuchungen angewandte Methode ist in einem besonderen Aufsatz in genügender Ausführlichkeit behandelt und mit Beispielen belegt worden.[2] Im Verfolg der Arbeit haben sich mehrere Tatsachen ergeben, welche die Voraussage bestätigten, daß durch die Abscheidung der Kieselsäuren aus den Silikaten und durch deren Prüfung Aufschlüsse über die Konstitution der ursprünglichen Verbindungen erlangt werden können, welche nicht nur für die Klassifikation der Kieselverbindungen, sondern auch für die Bildungsweise und die Paragenese dieser Minerale von Bedeutung sind. Was ich bisher mitteilen konnte, ist noch wenig im Vergleiche zu dem, was von einer vollständigen Erforschung der rationellen Zusammensetzung der Silikate zu erwarten steht, aber diese bildet eine Aufgabe, deren Lösung nur durch viele zeitraubende und mühselige Arbeiten erfolgen kann.

---

[1] Über die chemische Konstitution der Feldspate. Diese Sitzungsber., Bd. CXII, Abt. I, p. 355 (1903). Darstellung der Orthokieselsäure durch Zersetzung natürlicher Silikate. Diese Sitzungsber., Bd. CXIV, Abt. I, p. 455 (1905).

[2] Zeitschr. für physikal. Chemie, Bd. LIII, p. 349 (1905).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

In der vorigen Abhandlung wurden Silikate besprochen, bei deren Zersetzung Orthokieselsäure SiO_4H_4 abgeschieden wird. Diese sowie alle andern Kieselsäuren erscheinen nach sorgfältiger Reinigung mit Wasser gemengt. Wird dieses Gemisch bei nahezu gleich bleibender Temperatur getrocknet und täglich einmal zu genau derselben Tageszeit gewogen, werden ferner die erhaltenen Gewichte als Ordinaten aufgetragen, so geben deren Endpunkte eine Kurve an, die im Augenblick, als das beigemengte Wasser sich verflüchtigt hat und die Zersetzung der Säure beginnt, einen Knick zeigt. Das Gewicht am Knickpunkt ist als das Gewicht der reinen, vom beigemengten Wasser befreiten Säure zu betrachten.

Wenn zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen g_1, g_2, die vor dem Knickpunkte liegen, und zwei g_3, g_4 nach demselben gelegene zur Berechnung benützt werden, so läßt sich, wie schon früher gezeigt wurde, das Gewicht beim Knickpunkte G nach der Gleichung

$$G = g_2 - a\frac{b-c}{a-c} \qquad \text{I.}$$

annähernd berechnen, wenn $g_1 - g_2 = a$, $g_2 - g_3 = b$ und $g_3 - g_4 = c$ gesetzt werden.

Im Laufe der Untersuchungen hat es sich als wünschenswert herausgestellt, den Knickpunkt bisweilen dadurch genauer zu bestimmen, daß eine täglich zweimalige Wägung ausgeführt wird. In diesem Fall ist es zweckmäßig, eine Zeitdifferenz von 12 Stunden eintreten zu lassen, also die Wägung während der Trocknungsperiode z. B. um 8^h morgens und um 8^h abends vorzunehmen. Da jedoch weder ich noch mein Assistent nahe dem Laboratorium wohnen und nur die Winterszeit für die Beobachtung die günstige ist, so wurde in dem Falle, als die täglich zweimalige Beobachtung erforderlich schien, die Wägung in periodisch gleichen Zeiträumen, also z. B. täglich um $8^h\,30^m$ morgens und $7^h\,30^m$ abends, vorgenommen. Bei solcher Einteilung erhält man die Gewichte nicht mehr für gleiche Zeitdifferenzen, sondern, wenn die Zählung nach Stunden erfolgt, für die Periode $24-\delta$, δ, $24-\delta$, δ etc. Wenn hier δ ein solcher Zeitraum ist, innerhalb dessen der Knickpunkt eintritt, so hat man, sobald wieder die zwei aufeinanderfolgenden

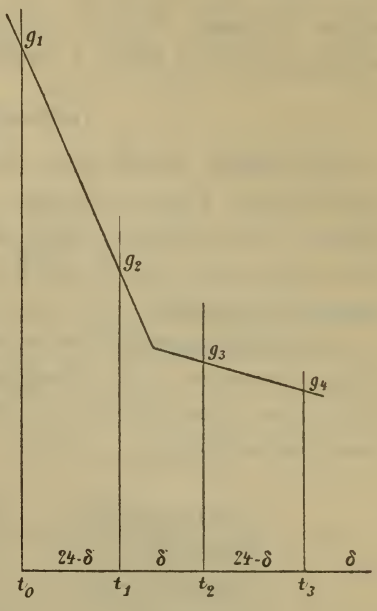
Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Beobachtungen vor dem Knickpunkte mit g_1 und g_2, die zwei folgenden mit g_3 und g_4 bezeichnet werden und a, b, c die der früher genannten entsprechende Bedeutung haben, für eine durch die Punkte g_1 und g_2 laufende Gerade die Gleichung

$$g = g_1 - \frac{a}{24-\delta} t$$

und für die zweite Gerade, in welcher die Endpunkte von g_3 und g_4 liegen, die Gleichung

$$g' = g_3 - \frac{c}{24-\delta} (t-24).$$



Nach Elimination von t ergibt sich für den Schnittpunkt der beiden Geraden, für welchen $g = g' = G$, mit Rücksicht darauf, daß $g_3 = g_2 - b$ und $g_1 = g_2 + a$, der Ausdruck:

$$G = g_2 - a \frac{b - \gamma c}{a - c}, \qquad \text{II.}$$

in welchem $\gamma = \frac{\delta}{24-\delta}$.

Bei der früher genannten Einteilung der Wägungen um $8^h\,30^m$ morgens M und $7^h\,30^m$ abends A sind die wechselnden Zeiträume 11 und 13 Stunden. Tritt der Knickpunkt in der Tageszeit M bis A ein, so ist $\delta = 11$ und $\gamma = \frac{11}{13}$, im andern Falle, wenn der Knickpunkt in der Nachtzeit A bis M eintritt, ist $\delta = 13$, folglich $\gamma = \frac{13}{11}$.

Die Gleichung für die Anwendung periodischer Wägungen unterscheidet sich von der unter I angeführten für täglich einmalige Wägung bloß durch den Faktor γ. Da für die höher zusammengesetzten Säuren c erfahrungsgemäß nur einen

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

geringen Betrag ergibt, ob nun die Wägungen in ganztägigen Intervallen oder zweimal täglich vorgenommen werden, so erhält man für beide Fälle fast genau denselben Wert für *G*. Dementsprechend genügt für solche Säuren die täglich einmalige Wägung. Für die eifrige Mithilfe bei diesen Beobachtungen bin ich Herrn J. Bruckmoser zu Dank verpflichtet.

Orthosilikate.

Die früher untersuchten Orthosilikate waren solche, die verschiedenen Typen angehören: Dioptas, Natrolith, Skolezit, Calamin (Kieselzinkerz). Hier sollen noch zwei andere angeführt werden, die dem Typus SiO_4M_2 entsprechen, der Willemit und der Monticellit.

Zur Prüfung des Willemits SiO_4Zn_2 dienten die im Calcit eingeschlossenen, hell bräunlichroten Kristalle von Franklin Furnace, deren Dichte zu 4·151 bestimmt wurde und deren Zusammensetzung:

		Berechnet[1]
Siliciumdioxyd ...	27·89	27·38
Eisenoxydul	0·90	—
Manganoxydul ...	6·98	8·05
Zinkoxyd	63·98	64·57
	99·75	100

Diese lieferten bei der Zersetzung durch Salzsäure eine klare Gallerte, nach deren Reinigung beim Eintrocknen eine glasige Masse gewonnen wurde, die bei täglich zweimaliger Wägung folgende Zahlen ergab:

A	*M*	*A*	*M*	*A*	*M*	*A*
1725	1437	1272	1192	1157	1133	1113
288	165	80	35	24	20	

Der Knickpunkt der Trocknungskurve tritt hier in der Nachtzeit ein und fällt nahezu in die Ordinate 1192. Daß dieser durch Konstruktion der Kurve gefundene Wert ziemlich richtig

[1] Mn : 7 Zn. Die hier und im folgenden angewandten Atomgewichte sind: O = 16, Si = 28·4, Al = 27·1, Fe = 55·9, Mn = 55, Zn = 65·4, Mg = 24·36, Ca = 40·1, Na = 23·05, Cl = 35·45, H = 1·008.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

ist, ergibt sich aus der Berechnung der ganztägigen Beobachtungsreihe, die, wenn eine vorhergehende Wägung hinzugenommen wird, lautet:

A	*A*	*A*	*A*	*A*
2522	1725	1272	1157	1113
	797	453	115	44

Da hier $a = 453$, $b = 115$, $c = 44$, so berechnet sich nach I:

$$G = 1272 - 453\,\frac{71}{409} = 1193{\cdot}4.$$

Der Glühverlust beim Gewichte 1113 betrug 361, wonach, wenn der Wert von $G = 1192$ als richtig angenommen wird, der Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W = \frac{361 + 1192 - 1113}{1192} = 36{\cdot}91\,\%$$

sich berechnet, während die theoretische Zahl $37{\cdot}37\,\%$ ist.

Die etwas über den Knickpunkt getrocknete Säure wird durch Methylenblau schwarzblau gefärbt.

Zur Untersuchung des Monticellits SiO_4CaMg dienten Kristalle von Magnet Cove, Arkansas, die im Calcit eingeschlossen vorkommen. Diesen wurde ein ziemlich reines Material von blaß gelblichgrüner Farbe und der Dichte 3·098 entnommen, an welchem Herr A. Himmelbauer bestimmte:

		Berechnet[1]
Siliciumdioxyd . . .	35·30	37·56
Aluminiumoxyd . .	0·11	—
Eisenoxydul	5·08	5·59
Manganoxydul . . .	0·66	—
Magnesiumoxyd . .	23·15	21·96
Calciumoxyd	34·46	34·89
Glühverlust	2·10	—
	100·86	100

[1] Fe : 7 Mg.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der Glühverlust entspricht einem Gehalt an Wasser und Kohlendioxyd, welche beide nachgewiesen wurden. Das Mineral ist demnach nicht vollkommen rein, wie dies auch der Vergleich der gefundenen und der theoretischen Zahlen beweist. Die Abweichung ist jedoch nicht von solchem Belange, um die Entscheidung der Frage, ob das Mineral zu den Orthosilikaten gehöre, zu beeinträchtigen.

Die daraus dargestellte Säure verhält sich bei der Abscheidung so wie jene, die der Willemit lieferte. Beim Trocknen ergab dieselbe bei täglich zweimaliger Wägung die Zahlen:

M	*A*	*M*	*A*	*M*	*A*	*M*
1870	1606	1365	1251	1175	1127	1084
	264	241	114	76	48	43

Hier ist $a = 241$, $b = 114$, $c = 76$, $\gamma = \frac{10 \cdot 5}{13 \cdot 5} = \frac{7}{9}$ und es berechnet sich das Gewicht beim Knickpunkte nach II:

$$G = 1365 - 80 \cdot 2 = 1284 \cdot 8.$$

Da der Glühverlust beim Gewichte 1084 den Betrag von 286·3 ergab, so wurde für den Wassergehalt der Säure beim Knickpunkt erhalten:

$$W = \frac{286 \cdot 3 + 1284 \cdot 8 - 1084}{1284 \cdot 8} = 37 \cdot 91\,\%.$$

Durch Methylenblau wird die über den Knickpunkt hinaus getrocknete Säure schwarzblau gefärbt. Aus den vorstehenden Beobachtungen ergibt sich, daß die aus Monticellit hervorgehende Säure als Orthokieselsäure zu betrachten ist, wonach der Schluß, daß der Monticellit ein Orthosilikat sei, gerechtfertigt erscheint.

Metasilikate.

Die hieher gezählten Silikate scheiden bei der Zersetzung durch ziemlich konzentrierte Salzsäure ein Produkt ab, das unterhalb flockig, oberhalb gallertig erscheint. Beim Verdünnen mit Wasser verwandelt sich auch die Gallerte in eine flockige

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Masse und es bleibt ein Teil der gebildeten Kieselsäure scheinbar gelöst. Die gereinigte Kieselsäure läßt bei der mikroskopischen Prüfung hie und da noch die Umrisse der Splitter des ursprünglichen Pulvers erkennen. Beim Knickpunkte der Trocknungskurve hat sie die Zusammensetzung SiO_3H_2, für welche sich 22·98% Wasser berechnen. Durch Methylenblau wird die eben trocken gewordene, pulverig aussehende Säure tief berlinerblau gefärbt.

In hohem Grad überraschend ist die Tatsache, daß ein Mineral, das ebenso wie der Willemit und Monticellit dem Typus SiO_4M_2 entspricht, in seiner Konstitution von diesen abweicht, indem es nicht das Verhalten der Orthosilikate zeigt.

Der Olivin, der bisher als Orthosilikat SiO_4Mg_2 betrachtet wurde, verhält sich wie ein Metasilikat.

Schon vor zwei Jahren erhielt ich bei der Prüfung des Olivins dem Gesagten entsprechende Resultate, doch wollte ich diese nicht veröffentlichen, bevor nicht wiederholte Bestimmungen mir die volle Gewißheit brachten.

Zu meinen Versuchen diente der Olivin aus den sogenannten Olivinbomben im Basalttuffe von Kapfenstein bei Gleichenberg in Steiermark, von welchem reine klare Splitter von gelbgrüner Farbe ausgesucht wurden. Sie ergaben die Dichte 3·353 und die Zusammensetzung:

		Berechnet[1]
Siliciumdioxyd . . .	40·82	40·97
Aluminiumoxyd . .	0·13	—
Eisenoxydul	9·86	9·75
Magnesiumoxyd . .	49·46	49·28
	100·27	100

Bei der Zersetzung des Minerales durch Salzsäure bleiben ziemlich große Mengen des Siliciums in der Lösung. Werden kleine Mengen des Mineralpulvers mit einer großen Quantität verdünnter Säure behandelt, so bleibt fast gar kein flockiger Rückstand. In dieser Beziehung verhalten sich die Metasilikate ähnlich wie die Orthosilikate. Die immer eintretende Flocken-

[1] Fe : 9 Mg.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

bildung und das pulverige Aussehen der getrockneten Säure sind aber charakteristisch für das Metasilikat.

Die gereinigte Kieselsäure wurde wiederholt geprüft. Von den erhaltenen Beobachtungsreihen mögen zwei hier angeführt werden, die sich bei täglich zweimaliger Wägung ergaben:

A	*M*	*A*	*M*	*A*	*M*	*A*
2236	1853	1488	1165	1001	974	964
	383	365	323	164	27	10

Hier ist $a = 323$, $b = 164$, $c = 27$ und $\gamma = \frac{11}{13}$.

Die Rechnung ergibt

$$G = 1165 - 155 = 1010.$$

Da der Glühverlust beim Gewichte 964 den Betrag von 183·5 ergab, so berechnet sich der Wassergehalt beim Knickpunkte der Trocknungskurve

$$W = \frac{183{\cdot}5 + 1010 - 964}{1010} = 22{\cdot}72\,\%.$$

Die andere Beobachtungsreihe gab die Zahlen:

M	*A*	*M*	*A*	*M*	*A*	*M*
2445	2015	1684	1333	1066	989	987
	430	331	351	267	77	2

Hier ist $a = 351$, $b = 267$, $c = 77$ und $\gamma = \frac{13}{11}$, wonach sich ergibt:

$$G = 1333 - 225{\cdot}5 = 1107{\cdot}5.$$

Der Glühverlust beim Gewichte 987 betrug 143, daher sich der Wassergehalt der Säure beim Knickpunkte berechnet zu

$$W = \frac{143 + 1107{\cdot}5 - 987}{1107{\cdot}5} = 23{\cdot}79\,\%.$$

Zwei fernere Beobachtungsreihen ergaben 23·46% und 22·19%. Der Wassergehalt entspricht sonach der Zusammensetzung SiO_3H_2.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Diese Kieselsäure nimmt in trockener Luft beständig an Gewicht ab. Nach mehreren Wochen scheint ein fernerer Knickpunkt einzutreten, da sich die Säure nun längere Zeit bei einem Wassergehalte von zirka 13% erhält, was der Zusammensetzung $Si_2O_5H_2$ entsprechen würde, welche 12·98% Wasser fordert. Die Wasserabspaltung dauert jedoch fort. Eine Probe, die ein Jahr lang über Chlorcalcium gehalten wurde, gab einen Glühverlust von 7·95%.

An der vorher besprochenen Kieselsäure von 23% Wassergehalt wurde pyknometrisch die Dichte bestimmt und $D=1·797$ gefunden.

Die Färbung durch Methylenblau ist etwas blasser als bei den aus den weiter angeführten Metasilikaten erhaltenen Säuren.

Bei der Behandlung der ursprünglich erhaltenen und noch von Wasser bedeckten Säure mit Natronlauge bei der Temperatur von 22° und in solchem Verhältnisse, daß noch ein Teil der Säure ungelöst blieb, entstand nach zwei Tagen eine klare Lösung, die abgegossen und eingedampft wurde. Es entstand eine amorphe, schwach getrübte Masse, aus der nach Behandlung mit Salzsäure erhalten wurden 500 *mg* SiO_2 und 456 *mg* NaCl. Dies ergibt das Verhältnis von $Si_{1·06}Na_1$ in dem entstandenen sauren Salze.

Die an dem Olivin von Kapfenstein beobachtete unerwartete Abscheidung einer Säure SiO_3H_2 ließ es noch als möglich erscheinen, daß dieses Mineral durch den vulkanischen Prozeß die ursprüngliche Beschaffenheit eines Orthosilikates eingebüßt habe. Daher wurden Versuche mit einem Olivin von anderer Bildungsweise vorgenommen. Zu diesen diente der Olivin aus den Tauern, den ich vor längerer Zeit beschrieb.[1] Dieser bildet große Kristalle, die in einem grobkörnigen bläulichen Calcit, eingeschlossen von Magnetit, Zoisit, begleitet sind und oberflächlich von wenig Serpentin sowie Bergkork überzogen erscheinen.

Die Versuche, welche mit diesem Mineral angestellt wurden, ergaben jedoch bei der Prüfung der daraus entstandenen Kiesel-

[1] Beobachtungen über die Verbreitung des Olivins in den Felsarten. Diese Sitzungsber., Bd. LVI, Abt. I, p. 281 (1867).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

säure, was die Zusammensetzung und das Verhalten betrifft, genau die gleichen Resultate wie der Olivin von Kapfenstein.

Die bei der Zersetzung des Olivins entstehende Säure ist als Metakieselsäure SiO_3H_2 anzusehen, da kein Grund vorliegt, eine mit dieser polymere Säure zu vermuten. Dementsprechend ist im Olivin die zweiwertige Gruppe MgOMg anzunehmen. Eine solche Gruppe ZnOZn hat sich schon bei der Betrachtung der Konstitution eines Orthosilikates, des Calamins, als wahrscheinlich ergeben. Für den flüssigen Zustand wäre demnach die Formel des Olivins SiO_3MgOMg zu schreiben. Für den kristallisierten Olivin muß wohl ein höheres Molekulargewicht, mindestens das doppelte, angenommen werden. Wenn der Übersichtlichkeit wegen, wie dies schon in der ersten Abhandlung geschehen ist, statt —O— ein Strich — geschrieben und statt Si=O die Bezeichnung $\overline{Si}$ oder $\underline{Si}$ gewählt wird, so hätte man die Bilder:

Olivin, flüssig	Olivin, kristallisiert	Calamin
—Mg	Mg—$\overline{Si}$—Mg	Zn— —H
$\overline{Si}$ |	| |	| Si
—Mg	Mg—$\underline{Si}$—Mg	Zn— —H

Dieser Auffassung würde auch, wenn es gestattet ist, die chemische Konstitution mit der Kristallform in Zusammenhang zu bringen,[1] die rhombisch-holoedrische Form des Olivins, die rhombisch-hemimorphe Kristallisation des Calamins entsprechen.

Als zu den Metasilikaten gehörig wurde schon in der ersten Mitteilung der Anorthit $Si_2O_8Al_2Ca$ bezeichnet, da die aus reinem Anorthit vom Vesuv erhaltene Säure beim Knickpunkte 23·12% und 23·72% Wasser lieferte. Mittlerweile wurde dasselbe Material nochmals untersucht. Die abgeschiedene reine Kieselsäure gab, täglich einmal gewogen, die Zahlen:

2057	1377	704	643	639	639
680	673	61	4	0	

[1] Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform. Tschermak's mineralog. und petrograph. Mitteilungen, Bd. XXII, p. 393 (1903).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Hier ist $g_2 = 704$, ferner $a = 673$, $b = 61$, $c = 4$, woraus nach I das Gewicht beim Knickpunkte

$$G = 646 \cdot 7$$

sich ergibt. Da der Glühverlust beim Gewichte 639 den Betrag von 140 lieferte, so berechnet sich der Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W = 22 \cdot 84\%.$$

Die Dichte der Säure von diesem Wasserstoffgehalte wurde schon früher zu 1·813 bestimmt, also etwas höher als an der aus Olivin gewonnenen Säure.

Als die von Wasser bedeckte Säure mit einer unzureichenden Menge von Natronlauge versetzt worden war, ergab die entstandene Lösung beim Eintrocknen eine durchscheinende Masse, die nach einigen Tagen grobkristallinisch erschien. Aus dieser wurden erhalten 120 *mg* SiO_2 und 114 NaCl, was zu dem Verhältnisse $Si_{1 \cdot 02} Na_1$ führt. Es ist fast dasselbe, wie es für die aus Olivin abgeschiedene Säure bestimmt wurde.

Das Calciumsilikat SiO_3Ca, welches, durch Schmelzen erhalten, hexagonale Kristalle bildet, wurde wegen des Vergleiches mit Wollastonit untersucht. Prof. Dölter in Graz stellte mir gütigst ein Präparat zur Verfügung, das er auf mein Ersuchen durch Schmelzen von gefälltem Calciumcarbonat mit Siliciumdioxyd dargestellt hatte. Der Dünnschliff zeigt Bündel paralleler Blättchen und außerdem eine geringe Menge Glasgrundmasse. Herr Prof. Becke konnte einige Blättchen prüfen, die mit der größten Fläche parallel der Schliffebene lagen. Dieselben zeigten unregelmäßige Umrisse und erwiesen sich optisch einachsig mit positiver Doppelbrechung, was mit J. H. L. Vogt's Beobachtung übereinstimmt.

Bei der Analyse wurden gefunden:

Siliciumdioxyd	48·44
Aluminiumoxyd	2·56
Eisenoxyd.....	1·42
Magnesiumoxyd	0·85
Calciumoxyd.....	45·88
Natriumoxyd	n. best.
	99·15

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

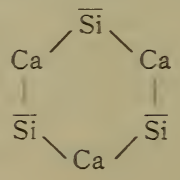
Das Verhältnis zwischen Si und Ca ist zwar 1 : 1·02, jedoch enthält das Produkt außer dem einfachen Calciumsilikat noch andere Verbindungen, die wohl zum Teile der Glasgrundmasse angehören. Die Bestimmungen an der abgeschiedenen Säure können daher nicht Anspruch auf strenge Gültigkeit machen.

Die gereinigte und getrocknete Säure wird durch Methylenblau tief berlinerblau bis schwarzblau gefärbt, also dunkler als bei Anorthit und Olivin. Die Trocknungskurve verläuft etwas unregelmäßig und der Knickpunkt tritt erst bei Gewichtskonstanz ein. Hier wurde an 825 der Säure ein Gewichtsverlust von 186 bestimmt, entsprechend einem Wassergehalte

von 22·55%.

Bei der Behandlung der gereinigten und von Wasser bedeckten Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit unzureichender Menge Natronlauge bildete sich eine Lösung, aus der erhalten wurden $SiO_2 = 519\ mg$ gegen $NaCl = 429$, was zu dem Verhältnisse $Si_{1\cdot17}Na$ führt.

Das Verhalten der aus dem hexagonalen (oder trigonalen) Calciumsilikat gewonnenen Säure stimmt demnach mit jenem der Metakieselsäure nahe überein. Die Formel des Silikates im flüssigen Zustande wäre demnach SiO_3Ca zu schreiben. Für den kristallisierten Zustand ist nach meinem Dafürhalten wohl mindestens das Dreifache als Molekulargewicht anzunehmen, wonach mit einiger Wahrscheinlichkeit die Konstitution des kristallisierten Silikates durch das Bild



angedeutet wird.

Wollastonitgruppe.

Der Pektolith und der Wollastonit geben bei der Zersetzung durch Salzsäure eine Gallerte und am Grunde der Flüssigkeit eine leichte flockige Kieselsäure. Beim Verdünnen

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

mit Wasser wird fast die gesamte Kieselsäure flockig und es gingen bei meinen Versuchen bloß 1·7 bis 4·5% der ursprünglichen Menge des Siliciums in scheinbare Lösung über. Die erhaltene Kieselsäure zeigt bei der mikroskopischen Betrachtung einfach brechende längliche Splitter von der ursprünglichen Form des Pulvers. Die gereinigte und bis zum Knickpunkte getrocknete Säure hat denselben Wassergehalt wie die Metakieselsäure und wird durch Methylenblau tief berlinerblau gefärbt. Dieses Verhalten ist fast genau das gleiche wie jenes der Metasilikate.

Der Pektolith $Si_3O_9Ca_2NaH$ ist ein frisches, durchsichtiges Mineral, das in stengelig-strahligen Aggregaten vorkommt. Das Pulver des frischen Minerales wird durch Methylenblau berlinerblau gefärbt.

Zur Darstellung der entsprechenden Kieselsäure diente das Vorkommen von Bergenhill, N. J., aus welchem klare, durchsichtige Splitter ausgelesen wurden. An diesen wurde die Dichte = 2·892 bestimmt und die Zusammensetzung:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	54·39	54·34
Aluminiumoxyd ...	Spur	—
Eisenoxyd	0·39	—
Manganoxydul	0·93	—
Calciumoxyd.....	31·96	33·65
Natriumoxyd	9·20	9·31
Wasser (Glühv.) ...	3·57	2·70
	100·44	100

Die trocknende Kieselsäure wurde täglich einmal gewogen und gab die Zahlen:

3942	2736	1371	672	668	665	663
1206	1365	699	4	3	2	

Hier ist $a = 1365$, $b = 699$, $c = 4$ und es ergibt sich als Gewicht beim Knickpunkte

$$G = 1371 - 697 = 674.$$

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der Glühverlust beim Gewichte 663 betrug 142. Somit berechnet sich der Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W = \frac{142+674-663}{674} = 22{\cdot}70\%.$$

Die Bestimmung der Dichte in diesem Zustande gab in zwei Versuchen die Zahlen 1·810 und 1·814. Diese Kieselsäure gibt auch weiterhin an trockene Luft Wasser ab. Bei einer Temperatur von ungefähr 15° wird das Gewicht nach drei Monaten konstant. Die Trocknungskurve scheint demnach einen zweiten Knickpunkt zu durchlaufen. Bei der Beobachtung an 900 *mg* betrug jetzt der Glühverlust 157, also 17·44%, was der Formel $Si_3O_5H_4$ entspricht, welche 16·59% Wasser fordert.

Die frisch bereitete, reine, von Wasser bedeckte Kieselsäure wurde in der schon früher angeführten Art mit verdünnter Natronlauge zusammengebracht und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur durch drei Tage der Einwirkung überlassen. Die hierauf abgegossene Lösung lieferte nach dem Eintrocknen eine durchscheinende amorphe Masse, die 912 *mg* SiO_2 gegen 589·4 *mg* NaCl ergab, was genau dem Verhältnisse Si_3Na_2 entspricht.

Dieses Resultat, welches die Bildung eines sauren Salzes $Si_3O_9Na_2H_4$ verrät, weicht von der an der Metakieselsäure gemachten Beobachtung ab, welche ungefähr auf das Verhältnis Si_1Na_1 führte, und deutet darauf hin, daß die aus Pektolith erhaltene Säure nicht Metakieselsäure sei, sondern eine höhere Zusammensetzung, nämlich $Si_3O_9H_6$, besitze. Diese Säure wäre als Pektolithsäure zu bezeichnen.

Was die Konstitution derselben betrifft, würde unter den hier möglichen vier Isomeren jene die größte Wahrscheinlichkeit für sich haben, welche der Zusammensetzung des Pektolithes am besten entspricht und bezüglich der Bindung der Siliciumatome am wenigsten von der Metakieselsäure abweicht, nämlich:

$$\begin{array}{l} H-\underline{Si}-Si-Si\equiv H_3 \\ \quad\quad\quad\

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der Wollastonit $Si_3O_9Ca_3$ zeigt in der Kristallform und Spaltbarkeit eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Pektolith. Durch Methylenblau wird der Wollastonit blaßblau gefärbt.

Zur Untersuchung diente mir das Mineral von Orawitza im Banat, aus welchem durchsichtige klare Splitter gewonnen wurden, an welchen die Dichte $= 2 \cdot 921$ bestimmt wurde und die Zusammensetzung:

Siliciumdioxyd	51·87	51·85
Eisenoxydul	0·30	—
Manganoxydul	0·51	—
Magnesiumoxyd...	0·05	—
Calciumoxyd	46·69	48·15
Wasser (Glühv.)...	1·14	—
	100·56	100

Beim Trocknen der hieraus dargestellten Kieselsäure wurde nicht immer das gleiche Verhalten beobachtet, obwohl das Verfahren immer dasselbe war. Zwei Versuche führten auf eine Kurve, deren Knickpunkt erst bei der Gewichtskonstanz eintrat. Beim Gewichte von 1304 ergab sich ein Glühverlust von 307, was auf einen Wassergehalt von $23 \cdot 45\%$ leitet. Beim Gewichte von 981 wurde der Glühverlust von 228·5 beobachtet, woraus $23 \cdot 30\%$ Wasser sich berechnen. Bei einem ferneren Versuche wurden bei täglich einmaliger Wägung folgende Zahlen erhalten:

2640	2004	1410	1116	1100	1096
636	594	294	16	4	

Hier ist $a = 594$, $b = 294$, $c = 16$, wonach

$$G = 1410 - 285 \cdot 7 = 1124 \cdot 3.$$

Beim Gewichte 1096 betrug der Glühverlust 222 und so wird für den Wassergehalt beim Knickpunkt erhalten:

$$W = \frac{222 + 1124 \cdot 3 - 1096}{1124 \cdot 3} = 22 \cdot 26\%.$$

Zwei Versuche gaben beim Knickpunkt einen Wassergehalt von ungefähr 33% und bei konstantem Gewichte von

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

ungefähr 19%, was den Verhältnissen Si_3H_{10} und Si_3H_5 entspricht. Es scheint, daß unter Umständen, die ich nicht ermitteln konnte, eine Zerlegung der Pektolithsäure in Orthokieselsäure und Metakieselsäure eintritt.

An einer Menge von 2315 beim Knickpunkte wurde die Dichte zu 1·812 bestimmt.

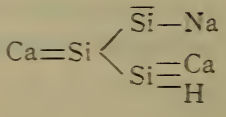
In trockener Luft verliert diese Säure fortwährend an Gewicht. Bei einer Temperatur von ungefähr 15° trat nach drei Monaten ein Stillstand ein, der nun längere Zeit andauerte. Während dieser Zeit war der Glühverlust 16·87%, was der Zusammensetzung $Si_3O_5H_4$ entspricht, welche 16·59% Wasser fordert.

Als die frisch dargestellte und gereinigte Säure mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge verdünnter Natronlauge versetzt wurde, bildete sich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nach drei Tagen eine Lösung, die 695 *mg* SiO_2 gegen 450 *mg* NaCl lieferte, was dem Verhältnisse $Si_3Na_{2\cdot01}$ entspricht.

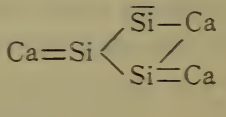
Die aus Wollastonit erhaltene Säure zeigt demnach die gleichen Eigenschaften wie jene, die aus Pektolith dargestellt wurde. Wenn der Pektolith sich von der Säure $Si_3O_9H_8$ ableitet, so gilt dasselbe auch für den Wollastonit, dem nun die Formel $Si_3O_9Ca_3$ zugeschrieben würde. Der Wollastonit wäre pektolithsaures Calcium, also von dem durch Schmelzen erhaltenen Calciumsilikat SiO_3Ca, das von der Metakieselsäure abzuleiten ist, chemisch verschieden.

Wenn diese Auffassung, welche durch fernere Versuche vollständiger zu begründen wäre, als richtig angenommen wird, so könnte die wahrscheinliche Konstitution der beiden Silikate durch folgende Bilder angedeutet werden:

Pektolith



Wollastonit



Die Verdoppelung dieser Molekulargrößen würde zu einer der monoklinen Kristallform entsprechenden monosymmetrischen Anordnung führen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Abkömmlinge der Granatsäure $Si_3O_8H_4$.

($SiO_2 = 83{\cdot}41$, $H_2O = 16{\cdot}59$.)

Die aus Grossular, Epidot, Zoisit, Prehnit erhaltene Kieselsäure scheidet sich in kleinflockiger, oft wollähnlicher Form ab. Unter dem Mikroskop zeigt dieselbe kleine Ballen, welche aus isotropen Splittern von der Form des ursprünglichen Pulvers bestehen. Von dieser Kieselsäure löste sich nur eine sehr geringe Menge, ungefähr $0{\cdot}2\%$, in der angewandten Salzsäure. Die reine getrocknete Säure wird durch Methylenblau blaßblau bis hellblau gefärbt.

Da die genannten Minerale von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur wenig angegriffen werden, so war ich genötigt, zur Zersetzung derselben eine höhere Temperatur anzuwenden. Dieselbe betrug aber höchstens 70°, wobei die vollständige Zersetzung von 2 bis 3 *g* des geschlämmten Pulvers bis zu drei Wochen in Anspruch nahm. Anfangs gebrauchte ich ein besonders konstruiertes Wasserbad, wobei die Operation des Nachts unterbrochen wurde, später konnte ich einen elektrischen Ofen benützen und die Zersetzung ohne Unterbrechung durchführen.

Es war nun zu besorgen, daß durch die erhöhte Temperatur die abgeschiedene Kieselsäure in ein wasserstoffärmeres Gemenge verwandelt wird. Die Prüfung des Verhaltens der Orthokieselsäure, die durch fünf bis zehn Tage unter Wasserbedeckung bei einer Temperatur von 80° erhalten wurde, hatte gezeigt, daß nunmehr die Säure verändert war und statt der ursprünglichen $37{\cdot}3\%$ nur mehr bloß 28 bis 20% Wasser lieferte.

Indes gaben Versuche, die mit kleinen Mengen feinsten, durch Schlämmen erhaltenen Grossularpulvers bei 30° und langdauernder Zersetzung, dann bei 60° und kürzerer Zeitdauer angestellt wurden, eine Säure von gleichem Wasserstoffgehalt. Ebenso ergaben die Produkte, welche bei 60° nach verschieden langer Behandlung der Mineralpulver erhalten worden waren, fast das gleiche Resultat. Daraus darf man wohl schließen, daß die Zersetzung bei einer Temperatur, die nicht über 70° steigt, die ursprünglich gebildete Säure liefert.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Zur Untersuchung des Grossulars $Si_3O_{12}Al_2Ca_3$ dienten schöne, blaßgrüne, durchscheinende Kristalle vom Wiluiflusse, aus welchen klare Splitter ausgelesen wurden. An diesen wurde die Dichte 3·575 bestimmt und die Zusammensetzung:

		Berechnet[1]
Siliciumdioxyd ...	39·20	39·28
Aluminiumoxyd ..	19·19	18·46
Eisenoxyd	5·21	5·78
Manganoxydul ...	0·37	—
Magnesiumoxyd ..	0·81	—
Calciumoxyd	35·77	36·48
	100·55	100

An der daraus abgeschiedenen Säure wurden durch Trocknen bei täglich zweimaliger Wägung die Zahlen erhalten:

M	*A*	*M*	*A*	*M*	*A*
1821	1386	1053	977	971	966
435	333	76	6	5	

Hier ist $a = 333$, $b = 76$, $c = 6$, $\gamma = \frac{11}{13}$, wonach sich ergibt:

$$G = 1053 - 72 \cdot 3 = 980 \cdot 7.$$

Der Glühverlust beim Gewichte 966 betrug 159 und so berechnet sich der Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W = \frac{195 + 980 \cdot 7 - 966}{980 \cdot 7} = 17 \cdot 71\%.$$

Andere Bestimmungen lieferten die Zahlen 16·98 und 17·38%. Eine Säuremenge, die schon durch zwei Tage konstantes Gewicht zeigte, gab 16·40%. Die aus Grossular erhaltene Säure soll als Granatsäure bezeichnet werden, deren Zusammensetzung durch $Si_3O_8H_4$ ausgedrückt wird. Derselben entsprechen 83·41 SiO_2 und 16·59 Wasser.

[1] 5 Al : Fe.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Für die Dichte der Säure beim Knickpunkte wurden die Werte 1·910 und 1·906 gefunden. Vergleicht man die Zusammensetzung der Granatsäure $Si_3O_8H_4$ mit jener des davon abzuleitenden Grossulars $Si_3O_{12}Al_2Ca_3$, so zeigt sich, daß schon das hier angegebene Calcium mehr ausmacht, als zur Sättigung der Säure nötig ist; daher muß wenigstens die Menge Ca_2 an Aluminium gebunden sein. Die Gruppe $Al_2O_4Ca_2$ wäre daher zweiwertig. Nach Analogie der Aluminate wie Spinell Al_2O_4Mg würde in der Tat die Gruppe Al_2O_4 durch Ca abgesättigt und es blieben noch zwei Valenzen frei. Wenn demnach zweimal die einwertige Gruppe CaOAlO angenommen wird, so erscheint jetzt der Grossular als das neutrale Alumosilikat $Si_3O_8(CaOAlO)_2Ca$. Dementsprechend wird man für die Konstitution der Granatsäure unter den hier möglichen neun Fällen jenen bevorzugen, der zwei verschiedene Paare von Wasserstoffatomen aufweist gemäß dem Bilde:

$$\begin{matrix} H— & & —\overline{Si}—H \\ & Si & \\ H— & & —\underline{Si}—H \end{matrix}$$

Vom Zoisit $Si_3O_{13}Al_3Ca_2H$ konnten die klaren grünen Kristalle des Vorkommens von Ducktown in Tenn. benützt werden, und zwar von derselben Stufe, die mir vor längerer Zeit zur Bestimmung der Kristallform des Zoisits diente.[1] Damals wurde die Dichte 3·367 bestimmt und von L. Sipöcz die Zusammensetzung:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	39·61	39·76
Aluminiumoxyd ...	32·89	33·64
Eisenoxyd	0·91	—
Eisenoxydul	0·71	—
Magnesiumoxyd...	0·14	—
Calciumoxyd	24·50	24·62
Wasser	2·12	1·98
	100·88	100

Bei der Zersetzung, die unter den beim Grossular erwähnten Umständen erfolgte, schied sich die Kieselsäure in

[1] Diese Sitzungsber., Bd. LXXXII, Abt. I, p. 143 (1880).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

gleicher Weise und mit derselben Beschaffenheit ab wie bei der Zerlegung des Grossulars. Die beim Trocknen und täglich einmaliger Wägung erhaltenen Zahlen waren:

4723	3304	1779	751	713	712
1419	1525	1028	38	1	

Hier ist $a = 1525$, $b = 1028$, $c = 38$, wonach sich bestimmt:

$$G = 1779 - 1015 \cdot 3 = 763 \cdot 7.$$

Da der Glühverlust beim Gewichte 712 den Betrag von 75 lieferte, so berechnet sich der Wassergehalt beim Knickpunkte:

$$W = \frac{75 + 763 \cdot 7 - 712}{763 \cdot 7} = 16 \cdot 59\%.$$

Die aus Zoisit erhaltene Säure ist demnach mit der Granatsäure zu identifizieren. Da die Zusammensetzung des Zoisits von der des Grossulars dadurch verschieden ist, daß dort anstatt Ca die Gruppe AlOH eintritt, so ist im Zoisit die Gruppierung $Si_3O_8(CaOAlO)_2AlOH$ anzunehmen.

Der Epidot ist nach E. Ludwig als eine isomorphe Mischung zweier Verbindungen anzusehen, wovon die eine dasselbe Silikat ist, welches der Zoisit darstellt, während das zweite Eisenoxyd enthält. Da die Analysen der Epidote bisher niemals mehr als ungefähr 17% Eisenoxyd geliefert haben und für das Silikat $Si_3O_{13}Al_2FeCa_2H$ sich 16·49% Eisenoxyd berechnen, so glaube ich annehmen zu dürfen, daß der zweiten im Epidot enthaltenen Verbindung diese Zusammensetzung zukommt. Zur Untersuchung diente eine Probe desselben Materiales, welches Ludwig zuletzt zu seinen Analysen benützte. Es sind schöne, klare, tief grasgrüne Kristalle von Untersulzbach, an welchen von ihm die Dichte zu 3·466 bestimmt wurde und die Zusammensetzung:[1]

[1] Mineralog. und petrogr. Mitteilungen, Bd. IV, p. 159 (1882); auch in der Zeitschr. für Kristallographie u. M., Bd. 6, p. 175 (1882).

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

		Berechnet[1]
Siliciumdioxyd	37·83	37·87
Aluminiumoxyd ...	23·43	23·61
Eisenoxyd	13·31	13·19
Eisenoxydul	0·48	—
Calciumoxyd	23·47	23·45
Wasser	2·06	1·88
	100·58	100

Das Verhalten der daraus dargestellten Kieselsäure war das gleiche wie bei den zwei vorher genannten Mineralen. Beim Trocknen wurden bei täglich einmaliger Wägung erhalten:

4673	3313	1990	1013	969	965
1360	1323	977	44	4	

Demnach ist in diesem Falle $a = 1323$, $b = 977$, $c = 44$ und es berechnet sich

$$G = 1990 - 965 \cdot 2 = 1024 \cdot 8.$$

Hieraus und dem bei Gewicht 965 beobachteten Glühverluste von 118 ergibt sich der Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W = \frac{118 + 1024 \cdot 8 - 965}{1024 \cdot 8} = 17 \cdot 35\%.$$

Somit stimmt auch die aus dem Epidot erhaltene Kieselsäure mit der Granatsäure überein.

Bei dem Versuche mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge von Natronlauge, wobei die Granatsäure längere Zeit bis zirka 60° erwärmt wurde, bildete sich eine Lösung, die 175 *mg* SiO_2 gegen 230 NaCl ergab. Ein Versuch bei 20° ergab 199 SiO_2 gegen 285 NaCl. Die Verhältnisse sind $Si_3Na_{4 \cdot 08}$ und $Si_3Na_{4 \cdot 02}$. Demnach wird der gesamte Wasserstoff der Granatsäure durch Natrium ersetzt und die Lösung entspricht einem neutralen Salze, während bei andern Kieselsäuren sich eine Lösung bildet, welche die Verhältnisse eines sauren Salzes erkennen läßt.

[1] 14 Al : 5 Fe.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Nach den vorstehenden Resultaten ist der Epidot von der Granatsäure $Si_3O_8H_4$ abzuleiten. Vom Grossular $Si_3O_{12}Al_2Ca_3$ unterscheidet sich das nur Aluminium enthaltende Epidotsilikat $Si_3O_{13}Al_3HCa_2$ dadurch, daß hier AlOH statt Ca eintritt. Für dieses Silikat wäre demnach die Gliederung $Si_3O_8(CaOAlO)_2AlOH$ anzunehmen, während für das zweite im Epidot enthaltene Silikat die Gliederung $Si_3O_8(CaOAlO)_2FeOH$ gelten würde.

Zur Prüfung des Prehnits $Si_3O_{12}Al_2Ca_2H_2$ dienten reine Kristalle des Vorkommens von Ratschinges in Tirol, an welchen die Dichte 2·9325 bestimmt wurde und die Zusammensetzung:

		Berechnet[1]
Siliciumdioxyd	44·05	43·60
Aluminiumoxyd ...	23·19	23·64
Eisenoxyd	1·52	1·48
Calciumoxyd	27·12	26·95
Wasser	4·35	4·33
	100·23	100

Die Kieselsäure lieferte, täglich einmal gewogen, beim Trocknen die Zahlen:

4614	2995	1472	1016	1012	1011
1619	1523	456	4	1	

Hier ist $a = 1523$, $b = 456$, $c = 4$, woraus

$$G = 1472 - 453 \cdot 2 = 1018 \cdot 8$$

sich berechnet. Da der Glühverlust beim Gewichte 1011 den Betrag 172 ergab, so folgt für den Wassergehalt beim Knickpunkte:

$$W = \frac{172 + 1018 \cdot 8 - 1011}{1018 \cdot 8} = 17 \cdot 65\,\%.$$

Da die Eigenschaften der hier erhaltenen Kieselsäure die gleichen sind wie jene der Granatsäure $Si_3O_8H_4$, so ist auch der Prehnit von dieser abzuleiten. Die Zusammensetzung des letzteren unterscheidet sich von der des Grossulars dadurch,

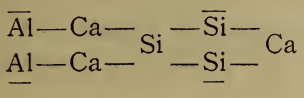
[1] Al : 0·04 Fe.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

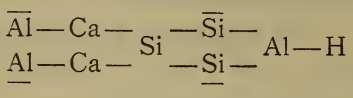
daß anstatt Ca im Prehnit H_2 eintritt. Demnach ist der Prehnit als ein zum Teile saures Salz $Si_3O_8(CaOAlO)_2H_2$ zu betrachten.

Der Bau der zuletzt angeführten Silikate läßt sich durch die folgenden Bilder veranschaulichen:

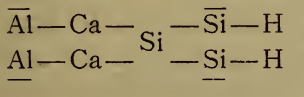
Grossular



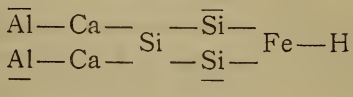
Al-Epidot



Prehnit



Fe-Epidot



Für Grossular im kristallisierten Zustande wäre zum mindesten das Dreifache der obigen Molekulargröße anzunehmen. Die im Epidot enthaltenen beiden Silikate würden bei der angeführten Gliederung ohneweiters dem monoklinen System entsprechen. Für den kristallisierten Zoisit (rhombisch) wäre hingegen das Doppelte der für Al-Epidot angegebenen Molekulargröße anzunehmen und ein gleiches würde wohl auch für den kristallisierten Prehnit gelten.

Die angeführten Versuche haben ergeben, daß zwei der Silikate des Typus SiO_4M_2, nämlich der Willemit und der Monticellit, von der Orthokieselsäure abzuleiten sind, während der Olivin SiO_4Mg_2 als ein Metasilikat zu betrachten ist. Da letzteres auch für den Anorthit gilt, so ist dieser Befund für die Paragenese von Olivin und Anorthit in den Felsarten von Bedeutung. Das künstliche hexagonale Calciumsilikat erscheint gleichfalls zu den Metasilikaten gehörig, der Wollastonit und der Pektolith sind hingegen von einer höher zusammengesetzten Säure, der Pektolithsäure $Si_3O_9H_6$, abzuleiten, welche im isolierten Zustand etwas unbeständig ist.

Der Grossular $SiO_{12}Al_2Ca_3$, der bisher auch als Orthosilikat gedeutet wurde, leitet sich von einer höher zusammengesetzten Säure der Granatsäure $Si_3O_8H_4$ ab und erscheint als ein Alumosilikat, in welchem nach der früheren Ausdrucks-

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

weise auch die Tonerde die Rolle einer Säure spielt. Der Epidot, Zoisit, Prehnit sind ebenfalls Abkömmlinge der Granatsäure und allen diesen ist die zweiwertige Gruppe $Si_3(CaOAlO)_2$ gemein. Durch diese Untersuchung und Vergleichung ist der erste Schritt getan, der zur Entzifferung der Konstitution der Alumosilikate leitet.

Die Bildung von Epidot nach Granat, die Paragenese von Epidot und Prehnit werden durch die gefundene chemische Ähnlichkeit aufgeklärt.

Die vorgenannten Beispiele zeigen auch, daß es vergeblich ist, aus der empirischen Formel ohne Zuhilfenahme des Experimentes Schlüsse auf die Konstitution der Silikate zu ziehen. Den von Haushofer, Clarke u. A. versuchten Gruppierungen kann demnach irgend ein Wert nicht zugesprochen werden.

Die durch Zersetzung der Silikate gewonnenen Resultate stützen sich vorläufig zumeist auf die empirische Formel derselben. Sie werden ihre volle Bedeutung erlangen, wenn es gelingt, die Molekulargröße dieser Verbindungen zu ermitteln.